

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 HM-F307PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO1/05798	国際出願日 (日.月.年) 04.07.01	優先日 (日.月.年) 07.07.00
出願人 (氏名又は名称) 日立金属株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C25D3/38, 7/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C25D3/38, 7/00, H01F41/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 99/23675 A1 (住友特殊金属株式会社) 14. 5月. 1999 (14. 05. 99) & EP 1028437 A1	1-13
A	JP 7-176443 A (大同特殊鋼株式会社) 14. 7月. 1995 (14. 07. 95) (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 10. 01

国際調査報告の発送日

09.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治

4E 9043

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-133541 A (住友特殊金属株式会社) 12. 5月. 2000 (12. 05. 00) (ファミリーなし)	1-13
A	US 4469569 A (OMI International Corporation) 4. 9月. 1984 (04. 09. 84) & JP 59-136491 A	1-13
A	JP 5-230687 A (石原薬品株式会社) 7. 9月. 1993 (07. 09. 93) (ファミリーなし)	1-13
A	JP 5-9776 A (富士通株式会社) 19. 1月. 1993 (19. 01. 93) (ファミリーなし)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C25D3/38, 7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C25D3/38, 7/00, H01F41/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/23675 A1 (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 14 May, 1999 (14.05.99), & EP 1028437 A1	1-13
A	JP 7-176443 A (Daido Steel Co., Ltd.), 14 July, 1995 (14.07.95), (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 October, 2001 (01.10.01)Date of mailing of the international search report
09 October, 2001 (09.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



明細書

電解銅めっきしたR-T-B系磁石及びそのめっき方法

技術分野

- 5 本発明は、膜厚がほぼ均一でかつピンホールがないとともに耐傷性に優れた電解銅めっき皮膜が形成されたR-T-B系磁石、及びシアンを含有しない電解銅めっき液を用いてかかる電解銅めっき皮膜をR-T-B系磁石に形成する方法に関する。

10 背景技術

- R₂Fe₁₄B金属間化合物を主相とするR-Fe-B系磁石（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種である。）は耐酸化性に劣るため、めっき被覆するのが普通である。めっき金属としてはニッケル、銅等が一般的であるが、ニッケルめっき液は酸性であるために、直接R-Fe-B系磁石に接触すると、磁石自体が侵食されて
15 しまう。そのためR-Fe-B系磁石表面に下地層として銅めっき皮膜を形成した後で、ニッケルめっき皮膜を形成することが行なわれている。

- 磁石素材との密着性及びピンホールの防止の観点から、銅めっきには従来からシアン化銅が使用されてきた（特開昭60-54406号）。しかしながらシアン化銅は猛毒であるため、生産上の安全性の確保、めっき液の管理及び排水処理に対して細心の注意を払う必要がある。環境に有害な物質の使用を避けなければならないという最近の傾向に鑑み、シアン化銅を使用しない銅めっき法が望まれている。
20 している。

- R-Fe-B系磁石用の電解銅めっき液として、シアン化銅のめっき液以外に、ピロリン酸銅、硫酸銅及びホウフッ化銅のめっき液が知られている。しかしながらR-Fe-B系磁石に対してこれらの電解銅めっき液を使用すると、R-Fe-B系磁石中の金属元素の溶出又は置換反応が起こり、得られた電解銅めっき皮膜は
25 R-Fe-B系磁石に対して良好な密着性を示さないだけでなく、磁石自体も高い熱減磁抵抗を示さないことが分かった。

またR-Fe-B系磁石に無電解めっきすることも行なわれている。無電解めっき

- 方法として、特開平8-3763号は、R-Fe-B系磁石に第一層として無電解銅めっき皮膜を、第二層として電解銅めっき皮膜を、第三層として電解ニッケルーリンめっき皮膜を形成する方法を提案している。しかしながらこの方法では、第一層が無電解銅めっき皮膜であるので、R-Fe-B系磁石との密着性に劣るだけでなく、無電解めっき液は電解めっき液より不安定なために自己分解し易いという問題がある。

- なおR-Fe-B系磁石ではなくプリント配線基板のスルーホールに対する電解銅めっき法として、特開平5-9776号は、30～60g/リットル（以後、g/Lと記す。）のキレート剤と、5～30 g/Lの硫酸銅又はキレート銅と、50～500 ppmの界面活性剤と、0.5～5cm³/リットルのpH緩衝剤とを含有し、pHが8～10のめっき液を使用して、0.2～2.0 A/dm²の電流密度で電解銅めっきする方法を提案している。しかしながらpHが8～10の電解銅めっき液を使用する電解銅めっき法では、R-Fe-B系磁石上に形成される電解銅めっき皮膜にピンホールが認められ、また電解銅めっき皮膜とR-Fe-B系磁石との密着力が劣ることが分かった。

- 銅めっき皮膜に僅かでもピンホールがあると、R-Fe-B系磁石は次第に酸化されて、所望の磁気特性を失ってしまう。またR-Fe-B系磁石との密着力に劣っても、銅めっき皮膜の剥離の問題が生じ、R-Fe-B系磁石の酸化の原因となる。

- また銅めっき皮膜のビッカース硬度が所定値以下に低下すると銅めっきしたR-Fe-B磁石同士の衝突等により銅めっき皮膜表面に50～500 μm程度の大きさの微小なくぼみ（打痕）が形成され、外観不良や耐食性不良になるという問題がある。

発明の目的

- 従って本発明の目的は、猛毒のシアンを含有しない電解銅めっき液を使用して、膜厚がほぼ均一でピンホールがないとともに耐傷性に優れた電解銅めっき皮膜をR-T-B系磁石上に形成する方法、及びかかる電解銅めっき皮膜を有するR-T-B系磁石を提供することである。

発明の開示

R-T-B系磁石（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、TはFe又はFe及びCoである。）を電解銅めっきする本発明の方法は、20～150 g/Lの硫酸銅及び30～250 g/Lのキレート剤を含有し、かつ銅イオンの還元剤を含有せず、pHを10.5～13.5に調整した電解銅めっき液を使用することを特徴とする。

- 5 キレート剤としてエチレンジアミン四酢酸（EDTA）を用いるのが好ましい。また銅イオンの還元剤の代表例はホルムアルデヒドである。

電解銅めっき皮膜を有する本発明のR-T-B系磁石は、前記電解銅めっき皮膜をCuK α 1線によりX線回折したとき、(200)面からのX線回折ピーク強度I(200)と(111)面からのX線回折ピーク強度I(111)との比 $[I(200)/I(111)]$ が0.1～0.45であることを特徴とする。このR-T-B系磁石はR₂T₁₄B金属間化合物を主相とするのが好ましく、良好な耐食性及び高い熱減磁抵抗性を有する。フェロキシル試験方法（JIS H 8617）により測定した電解銅めっき皮膜のピンホール数は0個/cm²である。また電解銅めっき皮膜は260～350のビッカース硬度を有し、耐傷性に富んでいる。より好ましいビッカース硬度は275～350である。

- 15 電解銅めっき皮膜を第一層とし、その上に更にNi、Ni-Cu系合金、Ni-Sn系合金、Ni-Zn系合金、Sn-Pb系合金、Sn、Pb、Zn、Zn-Fe系合金、Zn-Sn系合金、Co、Cd、Au、Pd及びAgからなる群から選択された少なくとも1種のめっき皮膜からなる第二層を有するのが好ましい。第二層を構成するめっき皮膜は電解又は無電解ニッケルめっき皮膜であるのが好ましい。

- 20 耐食性を向上させるために、前記めっき皮膜の第二層の上に更にクロメート等の化成皮膜を設けるのが好ましい。また化成皮膜の表面をNaOH水溶液等によりアルカリ処理すると、化成皮膜の表面の接着性が向上するので、接着剤を介して強磁性ヨーク等の表面に固定する用途に好適である。

本発明の好ましい実施例によるめっき皮膜を有するR-T-B系磁石では、前記め
25 っき皮膜は磁石側から順に電解銅めっき皮膜と、電解又は無電解ニッケルめっき皮膜からなり、前記電解銅めっき皮膜のCuK α 1線によるX線回折において、(200)面からのX線回折ピーク強度I(200)と(111)面からのX線回折ピーク強度I(111)との比 $[I(200)/I(111)]$ は0.1～0.45であり、前記電解銅めっき皮膜は20～150 g/Lの硫酸銅及び30～250 g/Lのキレート剤を含有し、かつ銅イオンの還

元剤を含有せず、pHを10.5～13.5に調整した電解銅めっき液を使用する電解銅めっき方法により形成されたことを特徴とする。

- 本発明の電解銅めっき方法は特に薄肉又は小型のR-T-B系磁石の表面にピンホールがないとともに耐傷性に優れたほぼ均一な膜厚の電解銅めっき皮膜を形成するのに好適であり、またかかる電解銅めっき皮膜を有するR-T-B系磁石は回転機又はアクチュエータに好適である。

図面の簡単な説明

- 図1は本発明の一実施例による電解銅めっき方法の工程を示すフローチャートであり、

図2(a) は実施例11のCu/NiめっきR-T-B系磁石の健全な外観を説明するための概略図であり、

図2(b) は打痕を有する比較例9のCu/NiめっきR-T-B系磁石の外観を説明するための概略図であり、

- 図3は実施例1のR-T-B系磁石のX線回折パターンを示すグラフであり、

図4は比較例4のR-T-B系磁石のX線回折パターンを示すグラフであり、

図5は実施例10の電解銅めっき工程における電流密度と、めっき皮膜のR-T-B系磁石への密着力との関係を示すグラフであり、

- 図6は実施例11における電解銅めっき時間と、めっきしたR-T-B系磁石の熱減磁率及びめっき皮膜のピンホール数との関係を示すグラフであり、

図7(a) は実施例11におけるCu/NiめっきR-T-B系リング磁石の外径側中央部の断面組織を示す走査型電子顕微鏡写真であり、

図7(b) は実施例11におけるCu/NiめっきR-T-B系リング磁石の内径側中央部の断面組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

25

発明を実施するための最良の形態

[1] めっき方法

(A) 電解銅めっき法

本発明のCuめっきR-T-B系磁石は、例えばバレル槽によるかあるいは引っ掛

け治具(rack)を用いた電解銅めっき方法により、R-T-B系磁石をアルカリ性の電解銅めっき浴に浸漬して電解銅めっき皮膜を形成することにより得られる。また本発明の好ましい実施例によるCu/NiめっきR-T-B系磁石は、R-T-B系磁石をアルカリ性の電解銅めっき浴に浸漬して電解銅めっき皮膜（第一層）を形成し、

5 次いで電解又は無電解ニッケルめっき皮膜（表面層：第二層）を形成することにより得られる。いずれにしても、電解銅めっき皮膜の役割は、(1) R-T-B系磁石素地との良好な密着性、(2) 磁気特性の劣化の抑制、(3) R-T-B系磁石への良好な付き回り性（めっき皮膜の均一性）である。

(1) の役割については、無電解銅めっき法よりも電解銅めっき法の方が一般的

10 に優れているが、R-T-B系磁石を従来の酸性の電解銅めっき液に浸漬すると、R-T-B系磁石中の金属成分がめっき液中に溶出し、めっき液中の金属イオンと置換反応を起こして最終的に得られるR-T-B系磁石のめっき皮膜の密着力が低下するおそれがある。これを防止するには、電解銅めっき液を所定範囲のpHのアルカリ性にする必要がある。またR-T-B系磁石素地と電解銅めっき皮膜との熱膨

15 張係数の差が大きくなると密着力が低下するので、電解銅めっきは柔らかい方が密着力を高めるために有利である。しかし柔らか過ぎると電解銅めっき時のワークの相互衝突等により電解銅めっき皮膜表面に打痕ができ、外観不良になり、ピンホールの起点にもなるおそれがある。従って、電解銅めっき皮膜に所定のビッカース硬度を付与するのが実用上極めて重要である。

20 (2) の磁気特性の劣化防止対策については、R-T-B系磁石の金属成分が電解銅めっき液中に溶出しなければ磁気特性の劣化を抑制できるので、(1) と同様に電解銅めっき液をアルカリ性にするのが良い。

(3) の付き回り性については、一般に電解銅めっき法より無電解銅めっき法の方が有利と考えられてきたが、鋭意検討の結果、錯体タイプのアルカリ性電解

25 銅めっき液を用いることにより、無電解銅めっき皮膜と同等以上の付き回り性を有する電解銅めっき皮膜が得られることが分かった。

従って、本発明のR-T-B系磁石の電解銅めっき方法に使用する電解銅めっき液は、硫酸銅及びエチレンジアミン四酢酸（EDTA）を所定量含有し、かつpH＝10.5～13.5のアルカリ性を呈する。このような電解銅めっき液における硫酸銅濃

度は20～150 g/Lであり、40～100 g/Lが好ましい。硫酸銅濃度が20 g/Lより低いとめつき速度が極端に低く、所望の膜厚の電解銅めつき皮膜を得るのに多くの時間を要する。また硫酸銅濃度を150 g/L超としても、それに伴うメリットは無く、余剰の硫酸銅が無駄になるだけである。

- 5 EDTAの濃度は30～250 g/Lであり、50～200 g/Lが好ましい。EDTAの濃度が30 g/Lより低いと建浴後に銅スライムが徐々に発生し、電解銅めつき液の安定性を損ねるだけでなく、R・T・B系磁石への銅スライム付着等により素地との密着性低下を招く。またEDTA濃度を250 g/Lより高くしてもそれに伴うメリットがなく、余剰のEDTAが無駄になるだけである。

- 10 EDTA以外のキレート剤として、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA)、N-ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸 (HEDTA)、N,N,N,N-テトラキス-(2-ヒドロキシプロピル)-エチレンジアミン(THPED)、又はアミノカルボン酸誘導体を使用することができる。

- 15 本発明の電解銅めつき方法に使用する電解銅めつき浴はホルムアルデヒドのような銅イオンの還元剤を含有しない。銅イオンの還元剤を含有すると、ピンホールの多い電解銅めつき皮膜が得られる。

- 20 電解銅めつき液のpHは10.5～13.5であり、11.0～13.0が好ましく、11.0～12.5がより好ましい。pHが10.5未満ではざらついた電解銅めつき皮膜になり、またpHが13.5超では電解銅めつき皮膜表面に水酸化物が形成される傾向が顕著になり、いずれも素地と電解銅めつき皮膜との密着性が低下する。

- 25 電解銅めつきにおける電流密度は0.1～1.5 A/dm²が好ましく、0.2～1.0 A/dm²がより好ましい。電流密度が0.1 A/dm²未満であると、銅めつき速度が顕著に遅くなり、所定の膜厚の電解銅めつき皮膜を得るのに多大のめつき時間を要し、また析出不良による密着性不良を招く。一方、電流密度が1.5 A/dm²より大きいと電流効率の低下によりめつきヤケが発生し、付き回り性が低下する。

電解銅めつき浴の温度は10～70℃が好ましく、25～60℃がより好ましい。浴温が10℃より低いとざらついた銅めつき皮膜が得られ、R・T・B系磁石素地との密着力が低下する。またEDTAの溶解度低下に伴う結晶が析出し、電解銅めつき浴組成が変化する原因となる。一方、浴温が70℃より高いと炭酸塩の生成が加速

され、pH低下が顕著になるとともに、電解銅めっき液の蒸発が激しくなり、めっき液の管理が困難になる。

R-T-B系磁石の処理量が多くてpH調整を頻繁に行なう必要がある場合、pH緩衝剤を適量添加するのが好ましい。R-T-B系磁石に形成する電解銅めっき皮膜は通常光沢を有するが、更に光沢度を増したい場合は所定量の光沢剤を添加するのが好ましい。また平滑度を増したい場合は所定量のレベラー剤を適宜添加するのが好ましい。

R-T-B系磁石に形成する電解銅めっき皮膜の平均膜厚は $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ とするのが好ましく、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ とするのがより好ましい。平均膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ 未満では事実上被覆効果が得られない。一方 $20 \mu\text{m}$ 超としても被覆効果は飽和するだけでなく、磁気回路に組み込んだときの磁気ギャップが過大になり、所望の磁気特性を発揮できないおそれがある。

図1に示すように、電解銅めっきをする前にR-T-B系磁石を適当な脱脂剤で脱脂し、次いで水洗する。その後でR-T-B系磁石を希硝酸浴に浸漬し、次いで水洗することによりR-T-B系磁石の表面を清浄化する。酸処理用には希硝酸液の代わりに、希硫酸又はその塩、希塩酸又はその塩及び希硝酸又はその塩からなる群から選択された少なくとも1種を用いてもよい。酸濃度は酸処理浴に対して $0.1 \sim 5$ 重量%にするのが好ましく、 $0.5 \sim 3$ 重量%にするのがより好ましい。酸濃度が 0.1 重量%より低いとR-T-B系磁石表面の清浄化が不十分になり、また 5 重量%より高いとエッチング過剰によりR-T-B系磁石の磁気特性が顕著に劣化する。

(B) ニッケルめっき法

R-T-B系磁石の表面は硬いことが要求される。通常、柔らかい電解銅めっき皮膜は表面層には適さないので、高硬度のニッケルめっき皮膜を電解銅めっき皮膜上に形成するのが好ましい。高硬度のニッケルめっき皮膜の形成には、公知の電解又は無電解のニッケルめっき法を適用することができる。

本発明に好適な電解ニッケルめっき液として、所定量の硫酸ニッケル、塩化ニッケル及びホウ酸を含有するものがよい。硫酸ニッケルの濃度は $150 \sim 350 \text{ g/L}$ が好ましく、 $200 \sim 300 \text{ g/L}$ がより好ましい。硫酸ニッケル濃度が 150 g/L より少ないと電解ニッケルめっき速度が極端に低下し、所望の膜厚を得るのに多

大の工数がかかる。硫酸ニッケル濃度が350 g/Lより多い場合は、何らメリットがなく、余剰の硫酸ニッケルが無駄になるだけである。

- 塩化ニッケルの濃度は20~150 g/Lが好ましく、30~100 g/Lがより好ましい。塩化ニッケルの濃度が20 g/Lより少ないとアノードの溶解が阻害され、めっき電圧が高くなり電流効率が低下する。塩化ニッケルの濃度が150 g/Lより多いと、電解ニッケルめっき皮膜の内部応力が大きくなり、めっき皮膜の密着性が低下する。

- 10 ホウ酸の濃度は10~70 g/Lが好ましく、25~50 g/Lがより好ましい。ホウ酸の濃度が10 g/Lより少ないとpH緩衝作用が弱くなり、電解ニッケルめっき液のpH変動が激しくなり、めっき液の管理が煩雑になる。またホウ酸の濃度を70 g/Lより多くしても、何らメリットはなく、余剰のホウ酸が無駄になるだけである。

電解ニッケルめっき液のpHは2.5~5が好ましく、3.5~4.5がより好ましい。pHが2.5より低いと脆い電解Niめっき皮膜になり、またpHが5より高いと水酸化ニッケルの沈殿が発生し、電解ニッケルめっき液の安定性が損なわれる。

- 15 電解ニッケルめっき浴の温度は35~60℃が好ましく、40~55℃がより好ましい。前記浴温が35℃より低いあるいは60℃より高いとき粗いニッケルめっき皮膜になる。

- 20 電流密度は0.1~1.5 A/dm²が好ましく、0.2~1.0 A/dm²がより好ましい。電流密度が0.1 A/dm²より小さいと電解ニッケルめっき速度が遅くなり、所定の膜厚を得るのに多大のめっき時間がかかるだけでなく、析出不良による密着性不良を招く。また電流密度が1.5 A/dm²より大きいとめっきヤケが発生したり、付き回りが低下する。

必要に応じて電解銅めっきの場合と同様に光沢剤、レベラー剤等を添加するのが好ましい。

- 25 良好な耐食性及び高い磁気特性を具備するために、R・T・B系磁石の電解銅めっき皮膜上に形成するニッケルめっきの平均膜厚を0.5~20 μmにするのが好ましく、2~10 μmにするのがより好ましい。平均膜厚が0.5 μm未満ではニッケルめっき皮膜の被覆効果が事実上得られず、また20 μmを超えると被覆効果は飽和する。

[2] 電解銅めっき皮膜

- R-T-B系磁石に形成された電解銅めっき皮膜は、X線回折（CuK α 1線）、ピンホール、ビッカース硬度及び外観の調査から、(200)面からのX線回折ピーク強度 $I(200)$ と(111)面からのX線回折ピーク強度 $I(111)$ との比 $[I(200)/I(111)]$ が0.1
- 5 ~0.45の範囲内にあるときに、ピンホールがないとともに打痕を発生しないことが分かった。 $I(200)/I(111)$ は0.20~0.35がより好ましい。 $I(200)/I(111)$ が0.1未満の電解銅めっき皮膜は工業生産が困難である。また $I(200)/I(111)$ が0.45超であると、電解銅めっき皮膜にピンホールが生成して耐食性不良になるか、あるいは電解銅めっき皮膜のビッカース硬度が顕著に低下して打痕を発生し、外観不良や耐食性不良になる。これは、電解銅めっき皮膜を構成する銅結晶粒のうち
- 10 (111)面に配向している銅結晶粒に対して(200)面に配向している銅結晶粒の比率が増大すると、ピンホールが生成し易くなるか、あるいはビッカース硬度が顕著に低下することを意味する。

- 最小肉厚部分厚さが3 mm以下の薄肉R-T-B系磁石に本発明の電解銅めっき方法を適用すると、良好な耐食性及び熱減磁抵抗性を有する薄肉R-T-B系磁石が得られる。良好な熱減磁抵抗性とは、R-T-B系磁石をパーミアンス係数（ P_c ）=2に形成し、大気中で85℃×2時間加熱後室温に戻したときの不可逆減磁率が3%以下の場合をいい、不可逆減磁率は好ましくは1%以下であり、特に好ましくは0%である。

20 [3] R-T-B系磁石

本発明の電解銅めっき方法を適用するR-T-B系磁石の組成は、主成分（R、B及びT）の合計を100重量%として、R：27~34重量%、B：0.5~2重量%、残部Tからなり、R₂T₁₄B金属間化合物を主相とする組織を有するのが好ましい。

- RとしてNd+Dy、Pr、Dy+Pr、又はNd+Dy+Prを使用するのが好ましい。
- 25 Rの含有量は27~34重量%が好ましい。Rが27重量%未満では固有保磁力 iH_c が著しく低く、また34重量%を超えると残留磁束密度 Br が著しく低下する。

Bの含有量は0.5~2重量%が好ましい。Bが0.5重量%未満では実用に耐える iH_c が得られず、また2重量%超では Br が著しく低い。より好ましいBの含有量は0.8~1.5重量%である。

良好な磁気特性を有するために、Nb, Al, Co, Ga及びCuの群から選択された少なくとも1種の元素を含有するのが好ましい。

- 0.1～2重量%のNbを含有すると焼結過程でNbのホウ化物が生成し、主相結晶粒の異常粒成長が抑制され、R・T・B系磁石の保磁力が向上する。Nbの含有量が
- 5 0.1重量%未満では保磁力の向上効果が不十分であり、また2重量%超ではNbのホウ化物の生成量が過多になり、Brが著しく低い。

Alを0.02～2重量%含有すると保磁力及び耐酸化性が向上する。Alの含有量が0.02重量%未満では十分な効果が得られず、また2重量%超ではR・T・B系磁石のBrが著しく低い。

- 10 Coの含有量は0.3～5重量%が好ましい。Coの含有量が0.3重量%未満ではR・T・B系磁石のキュリー点及び耐食性を向上させる効果が不十分であり、また5重量%超ではR・T・B系磁石のBr及びiHcが著しく低い。

Gaの含有量は0.01～0.5%が好ましい。Ga含有量が0.01重量%未満では保磁力の向上効果が得られず、また0.5重量%超ではBrの低下が顕著になる。

- 15 Cuの含有量は0.01～1重量%が好ましい。Cuの微量添加はiHcの向上をもたらすが、Cuの含有量が1重量%を超えると飽和する。またCuの含有量が0.01重量%未満ではiHcの向上効果が不十分である。

- 不可避的不純物の許容量は、R・T・B系焼結磁石の総量を100重量%として、(1) 酸素が0.6重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、より好ましくは0.2重量%以下であり、(2) 炭素が0.2重量%以下、好ましくは0.1重量%以下であり、(3) 窒素が0.08重量%以下、好ましくは0.03重量%以下であり、(4) 水素が0.02重量%以下、好ましくは0.01重量%以下であり、(5) Ca が0.2重量%以下、好ましくは0.05重量%以下、特に好ましくは0.02重量%以下である。
- 20

- 本発明の電解銅めっき方法を適用するのに適する薄肉R・T・B系磁石としては、
- 25 携帯電話等の振動モータ等に好適な外径2.3～4.0 mm、内径1.0～2.0 mm、及び軸方向長さ2.0～6.0 mmの薄肉リング状（径2極異方性）のR・T・B系磁石、及びCD又はDVD等のピックアップ装置のアクチュエータ等に好適な縦2.0～6.0 mm、横2.0～6.0 mm、及び厚さ0.4～3 mmの長方形（正方形）板状（厚さ方向が異方性方向）のR・T・B系磁石が挙げられる。

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

実施例1

5 主成分の組成（重量％）が、Nd : 25.0%、Pr : 5.0%、Dy : 1.5%、B : 1.0%、Co : 0.5%、Ga : 0.1%、Cu : 0.1%、及びFe : 66.8%からなり、縦10 mm×横70 mm×厚さ6 mmの長方形板状（厚さ方向が異方性方向）のR-T-B系焼結磁石に、図1に示すめっき方法により電解銅めっき皮膜及び電解ニッケル皮膜を形成した。めっき工程は以下の通りである。

10 まずR-T-B系磁石を脱脂剤（World Metal Co. Ltd.製、商品名：Z-200）により30℃で1分間脱脂し、次いで水洗した。次に室温の希硝酸浴に2分間浸漬する酸処理を行い、次いで水洗してR-T-B系磁石の表面を清浄化した。

清浄化したR-T-B系磁石を入れたバレル槽を、20 g/Lの硫酸銅及び30 g/LのEDTA・2Naを含有し、pH=10.6のアルカリ性硫酸銅めっき浴（めっき浴温：15 70℃）に浸漬し、1.5 A/dm²の電流密度で電解銅めっきを行い、平均膜厚10 μmの電解銅めっき皮膜を形成し、次いで水洗した。

電解銅めっきしたR-T-B系磁石を入れたバレル槽をpH=2.5の電解ニッケルめっき浴 [350 g/Lの硫酸ニッケル、20 g/Lの塩化ニッケル、10 g/Lのホウ酸、及び光沢剤(Okuno Chemical Industries Co. Ltd.製、商品名：10ml/LのNick 20 Liner-1及び1 ml/LのNick Liner-2を含有) を含有する。] に浸漬し、浴温35℃及び電流密度0.1 A/dm²の条件で平均膜厚8 μmの電解ニッケルめっき皮膜を形成した。次いで水洗及び乾燥した。

得られたCu/NiめっきR-T-B系磁石の室温における磁気特性は、Br=1.35T (13.5 kG)、iHc=1193.7 kA/m (15.0 kOe)、及び最大エネルギー積(BH)_{max}= 25 343.9 kJ/m³ (43.2 MGOe) であった。

Cu/NiめっきR-T-B系磁石の表面から電解ニッケルめっき皮膜をエッチングにより除去し、電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製した。このサンプルをX線回折装置（商品名：RINT-2500、RINT社製）にセットし、2θ-θ走査法によりX線回折パターンを求めた。結果を図3に示す。X線源にはCuKα1線（λ

＝0.15405 nm) を用い、ノイズ (バックグラウンド) は装置に内蔵されたソフトにより除去した。図3の縦軸はカウント数 (c.p.s.; Counts Per Second) であり、横軸は2 θ (°) である。図3に示すX線回折パターンから、電解銅めっき皮膜の (200)面からのX線回折ピーク強度I(200)と(111)面からのX線回折ピーク強度I(111)との比 [I(200)/I(111)] は0.29であった。

また電解銅めっき皮膜が露出した5個のサンプルについて、各々平面部のビッカース硬度を測定し、5個のサンプルの測定値を平均してビッカース硬度とした。ビッカース硬度は310であった。

また電解銅めっき皮膜が露出したサンプルについて、銅めっき皮膜の表面からR-T-B系磁石の素地表面まで貫通しているピンホール数をフェロキシル試験方法(JISHS617)により測定した。その結果、電解銅めっき皮膜のピンホールの数は0個/cm²であることが分かった。

次にR-T-B系磁石の素地とめっき皮膜との密着性の評価をピールテストにより行った。まず磁石表面に縦4 mm×横50 mmの長形状にカッターナイフで素地に達する深さの溝を形成した。溝により囲まれた長方形部分の長辺に沿ってめっき皮膜を剥離するのに要する単位長さあたりの力 (密着力) をフォースゲージで測定した。この要領で合計20個のCu/NiめっきR-T-B系磁石の密着力を測定し、それらの平均値を密着力とした。ピールテスト後の各サンプルの剥離はいずれも磁石の素地と電解銅めっき皮膜との界面で発生していた。

次に縦10 mm・横70 mm×厚さ6 mmの前記焼結磁石からパーミアンス係数2の磁石片を切出し、前記と同様にして電解銅めっき皮膜 (平均膜厚10 μ m) 及び電解ニッケルめっき皮膜 (平均膜厚8 μ m) を形成し、熱減磁率測定用サンプルとした。サンプルを室温で総磁束量が飽和する条件で着磁後測定したときの総磁束量を Φ_1 とし、 Φ_1 測定後のサンプルを大気中で85°C×2時間加熱し、次いで室温まで冷却した後で測定した総磁束量を Φ_2 とした。 Φ_1 及び Φ_2 から下記式：

$$\text{熱減磁率} = [(\Phi_1 - \Phi_2) / \Phi_1] \times 100 (\%)$$

により熱減磁率 (熱減磁抵抗性) を求めた。なお室温まで冷却したサンプルの外観は健全であった。

Cu/NiめっきR-T-B系磁石サンプルの断面写真から、電解銅めっき皮膜は

R-T-B系磁石との密着性に富み、また電解銅めっき皮膜の付き回り性が良好なことが分かった。これらの結果をまとめて表1に示す。

実施例2

- 5 実施例1と同じ方法でR-T-B系磁石に電解銅めっき皮膜を形成後水洗したものを80℃の無電解ニッケルめっき液（Okuno Chemical Industries Co. Ltd.製、商品名：ニボジュール）に60分間浸漬し、次いで水洗及び乾燥し、平均膜厚8 μ mの無電解ニッケルめっき皮膜を形成した。得られたCu/NiめっきR-T-B系磁石を実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。ピールテストの結果、剥離はい
- 10 ずれも磁石素地と電解銅めっき皮膜との界面で発生したことが分かった。また室温まで冷却した熱減磁率測定用サンプルの外観は健全であった。

実施例1と同様にCu/NiめっきR-T-B系磁石から電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製し、X線回折を行った。その結果、 $I(200)/I(111)=0.28$ であった。また電解銅めっき皮膜が露出したサンプルについて、実施例1と同じ方法により測定した電解銅めっき皮膜のビッカース硬度は309であり、ピンホール

15 の数は0個/cm²であった。

実施例3

- 実施例1と同じ方法でR-T-B系磁石に電解銅めっき皮膜を形成後水洗したものを90℃の無電解ニッケルめっき液（Okuno Chemical Industries Co. Ltd.製、商品名：Top Nicoron F153）に60分間浸漬し、次いで水洗及び乾燥し、平均膜厚8 μ mの無電解ニッケルめっき皮膜を形成した。得られたCu/NiめっきR-T-B系磁石を実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。ピールテストの結果、剥離はいずれも磁石素地と電解銅めっき皮膜との界面で発生したことが分かった。
- 20 また室温まで冷却した熱減磁率測定用サンプルの外観は健全であった。

実施例1と同様にCu/NiめっきR-T-B系磁石から電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製し、X線回折測定を行った。その結果、 $I(200)/I(111)=0.21$ であった。また電解銅めっき皮膜が露出したサンプルについて、実施例1と同じ方法により測定した電解銅めっき皮膜のビッカース硬度は316であり、ピンホール

の数は0個/cm²であった。

実施例4

- 表1に示す電解銅めっき条件及び電解ニッケルめっき条件を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例1のR・T・B系焼結磁石の表面に順次電解銅めっき皮膜（平均膜厚10 μ m）及び電解ニッケルめっき皮膜（平均膜厚8 μ m）を形成した。得られた各Cu/NiめっきR・T・B系磁石を実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。ピールテストの結果、剥離はいずれも磁石素地と電解銅めっき皮膜との界面で発生したことが分かった。また室温まで冷却した熱減磁率測定用サンプルの外観は健全であった。

- 実施例1と同様にCu/NiめっきR・T・B系磁石から電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製し、X線回折を行った。その結果、 $I(200)/I(111)=0.33$ であった。また電解銅めっき皮膜が露出したサンプルについて、実施例1と同じ方法により測定した電解銅めっき皮膜のビッカース硬度は296であり、ピンホールは0個/cm²であった。

実施例5

- 実施例4と同じ方法でR・T・B系磁石に電解銅めっき皮膜を形成後水洗したもの
- を80℃の無電解ニッケルめっき液（Okuno Chemical Industries Co. Ltd.製、商品名：ニボジュール）に60分間浸漬後、水洗及び乾燥し、平均膜厚8 μ mの無電解ニッケルめっき皮膜を形成した。得られた各Cu/NiめっきR・T・B系磁石を実施例4と同様に評価した。結果を表1に示す。ピールテストの結果、剥離はいずれも磁石素地と電解銅めっき皮膜との界面で発生したことが分かった。また室温まで冷却した熱減磁率測定用サンプルの外観は健全であった。

- 実施例1と同様にCu/NiめっきR・T・B系磁石から電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製し、X線回折を行った。その結果、 $I(200)/I(111)=0.36$ であった。また電解銅めっき皮膜が露出したサンプルについて、実施例1と同じ方法により測定した電解銅めっき皮膜のビッカース硬度は290であり、ピンホールは0個/cm²であった。

実施例6

実施例4と同じ方法でR-T-B系磁石に電解銅めっき皮膜を形成後水洗したものを、90℃の無電解ニッケルめっき液(Okuno Chemical Industries Co. Ltd.製、商品名: Top Nicoron F153)に60分間浸漬後、水洗及び乾燥し、平均膜厚8 μm の無電解ニッケルめっき皮膜を形成した。得られた各Cu/NiめっきR-T-B系磁石を実施例4と同様に評価した。結果を表1に示す。ピールテストの結果、剥離はいずれも磁石素地と電解銅めっき皮膜との界面で発生したことが分かった。また室温まで冷却した熱減磁率測定用サンプルの外観は健全であった。

- 10 実施例1と同様にCu/NiめっきR-T-B系磁石から電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製し、X線回折を行った。その結果、 $I(200)/I(111)=0.34$ であった。また電解銅めっき皮膜が露出したサンプルについて、実施例1と同じ方法により測定した電解銅めっき皮膜のビッカース硬度は296であり、ピンホール数は0個/ cm^2 であった。

15

実施例7

表1に示す電解銅めっき条件及び電解ニッケルめっき条件を用いた以外は実施例1と同様に、R-T-B系焼結磁石の表面に順次電解銅めっき皮膜(平均膜厚10 μm)及び電解ニッケルめっき皮膜(平均膜厚8 μm)を形成した。得られたCu/NiめっきR-T-B系磁石を実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。ピールテストの結果、剥離はいずれも磁石素地と電解銅めっき皮膜との界面で発生したことが分かった。また室温まで冷却した熱減磁率測定用サンプルの外観は健全であった。

- 25 実施例1と同様にCu/NiめっきR-T-B系磁石から電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製し、X線回折を行った。その結果、 $I(200)/I(111)=0.39$ であった。また電解銅めっき皮膜が露出したサンプルについて、実施例1と同じ方法により測定した電解銅めっき皮膜のビッカース硬度は274であり、ピンホール数は0個/ cm^2 であった。

実施例8

- 実施例7と同じ方法でR・T・B系磁石に電解銅めっき皮膜を形成後水洗したものを、80℃の無電解ニッケルめっき液（Okuno Chemical Industries Co. Ltd.製、商品名：ニボジュール）に60分間浸漬後、水洗及び乾燥し、平均膜厚8 μ mの無電解ニッケルめっき皮膜を形成した。得られた各Cu/NiめっきR・T・B系磁石を実施例7と同様に評価した。結果を表1に示す。ピールテストの結果、剥離はいずれも磁石素地と電解銅めっき皮膜との界面で発生したことが分かった。また室温まで冷却した熱減磁率測定用サンプルの外観は健全であった。

- 10 実施例1と同様にCu/NiめっきR・T・B系磁石から電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製し、X線回折を行った。その結果、 $I(200)/I(111)=0.38$ であった。また電解銅めっき皮膜が露出したサンプルについて、実施例1と同じ方法により測定した電解銅めっき皮膜のビッカース硬度は282であり、ピンホール数は0個/cm²であった。

15 実施例9

- 実施例7と同じ方法でR・T・B系磁石に電解銅めっき皮膜を形成後水洗したものを、90℃の無電解ニッケルめっき液（Okuno Chemical Industries Co. Ltd.製、商品名：Top Nicoron F153）に60分間浸漬後、水洗及び乾燥し、平均膜厚8 μ mの無電解ニッケルめっき皮膜を形成した。得られた各Cu/NiめっきR・T・B系磁石を20 実施例7と同様に評価した。結果を表1に示す。ピールテストの結果、剥離はいずれも磁石素地と電解銅めっき皮膜との界面で発生したことが分かった。また室温まで冷却した熱減磁率測定用サンプルの外観は健全であった。

- 25 実施例1と同様にCu/NiめっきR・T・B系磁石から電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製し、X線回折を行った。その結果、 $I(200)/I(111)=0.38$ であった。また電解銅めっき皮膜が露出したサンプルについて、実施例1と同じ方法により測定した電解銅めっき皮膜のビッカース硬度は280であり、ピンホール数は0個/cm²であった。

表1

項 目			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
第一層めつき	電解銅めつき	硫酸銅 (g/L)	20	20	20	60	60
		EDTA・2Na (g/L)	30	30	30	150	150
		pH	10.6	10.6	10.6	12.5	12.5
		液温 (°C)	70	70	70	50	50
		電流密度 (A/dm ²)	1.5	1.5	1.5	0.3	0.3
第二層めつき	電解ニッケルめつき	硫酸ニッケル (g/L)	350	—	—	290	—
		塩化ニッケル (g/L)	20	—	—	45	—
		ホウ酸 (g/L)	10	—	—	40	—
		pH	2.5	—	—	4.0	—
		液温 (°C)	35	—	—	50	—
		電 流 密 度 (A/dm ²)	0.1	—	—	0.5	—
	無電解ニッケル (ニボジュール)		—	8 μ m	—	—	8 μ m
	無電解ニッケル (Top Nicoron F153)		—	—	8 μ m	—	—
I(200)/I(111)		0.29	0.28	0.21	0.33	0.36	
ビッカース硬度		310	309	316	296	290	
ピンホール数 (個/cm ²)		0	0	0	0	0	
R-T-B系磁石素材との密着力 (N/cm)		1.96	1.90	1.88	2.16	1.98	
付き回り性		良好	良好	良好	良好	良好	
熱減磁率 (%)		0	0	0	0	0	
毒物指定成分		無	無	無	無	無	

表1 (続き)

項 目			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
第一層めっき	電解銅めっき	硫酸銅 (g/L)	60	150	150	150
		EDTA・2Na (g/L)	150	250	250	250
		pH	12.5	13.5	13.5	13.5
		液温 (°C)	50	10	10	10
		電流密度 (A/dm ²)	0.3	0.1	0.1	0.1
第二層めっき	電解ニッケルめっき	硫酸ニッケル (g/L)	—	150	—	—
		塩化ニッケル (g/L)	—	150	—	—
		ホウ酸 (g/L)	—	70	—	—
		pH	—	5.0	—	—
		液温 (°C)	—	60	—	—
		電 流 密 度 (A/dm ²)	—	1.5	—	—
	無電解ニッケル (ニボジュール)		—	—	8 μ m	—
	無電解ニッケル (Top Nicoron F153)		8 μ m	—	—	8 μ m
I(200)/I(111)		0.34	0.39	0.38	0.38	
ビッカース硬度		296	274	282	280	
ピンホール数 (個/cm ²)		0	0	0	0	
R-T-B系磁石素材との密着力 (N/cm)		2.10	1.76	1.80	1.82	
付き回り性		良好	良好	良好	良好	
熱減磁率 (%)		0	0	0	0	
毒物指定成分		無	無	無	無	

注：実施例1の電解銅めっき浴のpH調整用に10 vol.%の希硫酸水溶液を添加。

実施例4及び7の電解銅めっき浴のpH調整用に10 vol.%のNaOH水溶液を添加。

比較例1

- 5 実施例1と同様に酸処理し、次いで水洗したR-T-B系磁石を、220 g/Lの硫酸銅、50 g/Lの硫酸、70 mg/Lの塩素イオン及び適量の光沢剤（荏原ユーザライト（株）製、商品名：キューボードHA）を含有する浴温25℃及びpH=0.5の酸性硫酸銅めっき浴に浸漬し、0.4 A/dm²の電流密度で平均膜厚10 μmの銅めっき皮膜を形成した後、水洗した。
- 10 銅めっきR-T-B系磁石を、250 g/Lの硫酸ニッケル、40 g/Lの塩化ニッケル、30 g/Lのホウ酸、及び1.5 g/Lのサッカリン（一次光沢剤）を含有し、pH=4.0及び浴温47℃のワット浴に浸漬し、0.4 A/dm²の電流密度で平均膜厚8 μmの電解ニッケル皮膜を形成し、水洗及び乾燥を行った。得られたCu/NiめっきR-T-B系磁石に対して実施例1と同じ評価を行なった。結果を表2に示す。
- 15 実施例1と同様にCu/NiめっきR-T-B系磁石の表面からニッケルめっき皮膜をエッチングにより除去して電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製し、X線回折を行った。その結果、I(200)/I(111)=0.66であった。また実施例1と同様に測定した電解銅めっき皮膜のピンホール数は39個/cm²であった。このように多いピンホールのため、Cu/NiめっきR-T-B系磁石は耐食性及び熱減磁率に劣っていた。
- 20

比較例2

- 実施例1と同様に酸処理し、次いで水洗したR-T-B系磁石を、380 g/Lのピロリン酸銅、100 g/Lのピロリン酸、3 ml/Lのアンモニア水、及び1 ml/Lの光沢剤
- 25 (Okuno Chemical Industries Co. Ltd.製、商品名：ピロトップPC) を含有する浴温55℃及びpH=9.0のピロリン酸銅浴に浸漬し、0.4 A/dm²の電流密度で平均膜厚10 μmの電解銅めっき皮膜を形成し、水洗した。次いで比較例1と同様にしてワット浴により平均膜厚8 μmの電解ニッケルめっき皮膜を形成した。得られたCu/NiめっきR-T-B系磁石を実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。

- 実施例1と同様にCu/NiめっきR-T-B系磁石の表面からニッケルめっき皮膜をエッチングにより除去して電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製し、X線回折を行った。その結果、 $I(200)/I(111)=0.63$ であった。また実施例1と同様に測定した電解銅めっき皮膜のピンホール数は $19\text{個}/\text{cm}^2$ であった。このよう
- 5 に多いピンホールのため、Cu/NiめっきR-T-B系磁石は耐食性及び熱減磁率に劣っていた。

比較例3

- 実施例1と同様に酸処理し、次いで水洗したR-T-B系磁石を、 350 g/L のホウフッ化銅及び 20 g/L のホウフッ酸を含有する浴温 35°C 及び $\text{pH}=0.5$ のホウフッ化銅めっき浴に浸漬し、 $0.4\text{ A}/\text{dm}^2$ の電流密度で平均膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅めっき皮膜を形成し、水洗した。次いで比較例1と同様にしてワット浴により平均膜厚 $8\text{ }\mu\text{m}$ の電解ニッケルめっき皮膜を形成した。得られたCu/NiめっきR-T-B系磁石に対して実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。
- 10

- 15 実施例1と同様にしてCu/NiめっきR-T-B系磁石から電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製し、電解銅めっき皮膜のピンホール数を測定したところ、 $40\text{個}/\text{cm}^2$ であった。このためCu/NiめっきR-T-B系磁石は耐食性及び熱減磁率に劣っていた。

20 比較例4

- 実施例1と同様に酸処理し、次いで水洗したR-T-B系磁石を、 55 g/L のシアン化第一銅、 80 g/L のシアン化ナトリウム、 19 g/L の遊離シアン化ナトリウム、 55 g/L のロッシェル塩、及び 11 g/L の水酸化カリウムを含有する浴温 60°C 及び $\text{pH}=12.5$ のシアン化銅めっき浴に浸漬し、 $0.4\text{ A}/\text{dm}^2$ の電流密度で平均膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅めっき皮膜を形成し、水洗した。次いで比較例1と同様にしてワット浴により平均膜厚 $8\text{ }\mu\text{m}$ の電解ニッケルめっき皮膜を形成した。得られたCu/NiめっきR-T-B系磁石に対して実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。
- 25

実施例1と同様にしてCu/NiめっきR-T-B系磁石から電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製し、X線回折した。その結果、 $I(200)/I(111)=0.71$ であった。

図4にX線回折パターンを示す。また実施例1と同様に測定した電解銅めっき皮膜のビッカース硬度は251であり、ピンホール数は0個/cm²であった。

比較例5

- 5 実施例1と同様に酸処理し、次いで水洗したR・T・B系磁石を、10 g/Lの硫酸銅、30 g/LのEDTA、及び3 ml/Lのホルムアルデヒド (HCHO) を含有するpH=12.2及び浴温70℃の無電解銅めっき浴に浸漬し、平均膜厚10 μ mの無電解銅めっき皮膜を形成した。次いで比較例1と同様にしてワット浴により平均膜厚8 μ mの電解銅めっき皮膜を形成した。ホルムアルデヒドは前記無電解銅めっき浴中の銅イオンに電子を供給してR・T・B磁石素地表面に銅を析出させる還元剤の作用をする。このため、ホルムアルデヒド自体は無電解銅めっき時に酸化されて純物の蟻酸ナトリウム (HCOONa) になり、無電解銅めっき浴中に蓄積される。得られたCu/NiめっきR・T・B系磁石に対して実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。
- 10 実施例1と同様にCu/NiめっきR・T・B系磁石から電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを用い、X線回折した。その結果、 $I(200)/I(111)=0.65$ であった。また実施例1と同様に測定した電解銅めっき皮膜のビッカース硬度は242であり、ピンホール数は0個/cm²であった。

20 比較例6

- 実施例4と同様に銅めっき液の代わりに、10 g/Lの硫酸銅、30 g/LのEDTA、及び3 ml/Lのホルムアルデヒドを含有するpH=12.2 (比較例5) の無電解銅めっき液を用いた以外は実施例4と同様にしてR・T・B系磁石に電解銅めっきしたところ、約50個/cm²とピンホールの多い電解銅めっき皮膜が得られた。これは銅めっき
- 25 液中の銅イオンに対してホルムアルデヒドからの電子の供与 (還元作用) と電気めっきの外部電極からの電子の供与 (還元作用) とが同時に起こるためである。

比較例7

- 電解銅めっき浴の組成を20 g/Lの硫酸銅及び30 g/LのEDTA・2Naとするとともに実施例1よりも10vol.%希硫酸水溶液の添加量を多くして、pH=9.0、めっき浴温70℃、及び電流密度1.5 A/dm²の条件とした以外は実施例1と同様にして電解銅めっきを行ったが、EDTA・2Naの沈殿が顕著に生じて電解銅めっき液の
- 5 分解が起こり、満足な電解銅めっきが行えなかった。

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
第一層めっき	酸性硫酸銅	ピロリン酸銅	ホフツ化銅	シアン化銅	無電解銅
第二層めっき	電解ニッケル (ワット浴)	電解ニッケル (ワット浴)	電解ニッケル (ワット浴)	電解ニッケル (ワット浴)	電解ニッケル (ワット浴)
I(200)/I(111)	0.66	0.63	—	0.71	0.65
ビッカース硬度	—	—	—	251	242
ピンホール数 (個/cm ²)	39	19	40	0	0
磁石素材との密着力 (N/cm)	0.20	0.39	0.34	1.47	0.49
付き回り性	不良	不良	不良	良好	良好
熱減磁率 (%)	13.5	8.0	7.5	0	0
毒物指定成分	無	無	無	有 (シアン)	無

- 表1及び2より、実施例1～9のいずれも比較例1～5に比べてR・T・B系磁石素
- 10 地と銅めっき皮膜との密着力が高く、銅めっき皮膜の付き回り性が良好であり、銅めっき皮膜のピンホールがないとともに高いビッカース硬度を有して耐傷性に富むことが分かる。また熱減磁率は実施例1～9のいずれも0%と良好であったが、比較例1～3は7.5～13.5%であり、磁気特性の耐熱性に乏しいことが分かる。比較例4及び5の熱減磁率は良好であるが、比較例4の電解銅めっき液はシアンを含有し、安全性及び対環境性の点で問題を有する。またビッカース硬度が
- 15 低く、耐傷性に劣ることが分かる。比較例5は無電解銅めっきであり、ビッカー

ス硬度が低く耐傷性に劣る。

実施例10

- 主成分の組成（重量％）がNd : 26.0%、Pr : 4.0%、Dy : 2.5%、B : 1.0%、
5 Co : 2.0%、Ga : 0.1%、Cu : 0.1%、Al : 0.05%、及びFe : 64.25%であり、縦
6 mm×横60 mm×厚さ4 mmの長方形板状（厚さ方向が異方性方向）のR-T-B
系焼結磁石に対し、電流密度を0.2~0.7 A/dm²とし、めっき時間を80分間とし
た以外は実施例4と同様にして平均膜厚約8 μmの電解銅めっき皮膜を形成した。
次いでめっき時間を変えた以外は実施例4と同様にして平均膜厚5 μmの電解ニ
10 ッケル皮膜を形成した。得られたCu/NiめっきR-T-B系磁石の電解銅めっき皮膜
の付き回り性は良好であった。

- めっき皮膜の密着力と電解銅めっき時の電流密度との関係の一例を図5に示
す。図5より、電解銅めっき時の電流密度が0.2~0.7 A/dm²のときに0.5 N/cm以
上のめっき皮膜の密着力が得られ、電流密度が0.3~0.7 A/dm²のときに1.0 N/cm
15 超のめっき皮膜の密着力が得られることが分かる。電流密度が0.2~0.7 A/dm²
で電解銅めっきした各R-T-B系磁石では、いずれもピールテストによる剥離が素
地と電解銅めっき皮膜との界面で発生していた。

- 電流密度を0.45 A/dm²として電解銅めっきし、次いで電解ニッケルめっきし
て得られたCu/NiめっきR-T-B系磁石の表面から実施例1と同様にニッケルめ
20 き皮膜をエッチングにより除去して、電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを
作製した。このサンプルをX線回折した結果、I(200)/I(111)=0.32であった。ま
た電解銅めっき皮膜が露出したサンプルについて、実施例1と同じ方法により
測定した電解銅めっき皮膜のビッカース硬度は298であり、ピンホール数は0
個/cm²であった。

25

実施例11

実施例10のR-T-B系磁石と同一の主成分組成を有し、かつ外径2.5 mm×内径
1.2 mm×軸方向長さ5.0 mmの図2(a)に示す形状の径2極異方性を有する
R-T-B系焼結リング磁石を1000個入れたパレル槽を所定個数用意した。各パレ

ル槽を電解銅めっき浴に浸漬し、電流密度を 0.45 A/dm^2 とし、めっき時間を5分、10分、20分、40分、60分、70分、80分、及び90分とした以外は各々実施例4と同様にして、R-T-B系焼結リング磁石に電解銅めっき皮膜を形成し、次いで実施例10と同様にして電解ニッケルめっき皮膜（平均膜厚 $5 \mu\text{m}$ ）を形成し、振動モータ用の電解銅めっきR-T-B系磁石を作製した。電解銅めっき皮膜の平均膜厚はめっき時間には比例し、めっき時間が20分で $3 \mu\text{m}$ 、40分で $5 \mu\text{m}$ 、80分で $8 \mu\text{m}$ であった。

順次電解銅めっき及び電解ニッケルめっきを行って得た各バレル槽の1000個のサンプル（Cu/NiめっきR-T-B系磁石）1の外観検査を行った。結果はいずれのサンプルの表面も健全であり、図2(a)に示すように打痕は観察されなかった。なお打痕2は、存在する場合には、図2(b)に例示するような形態である。打痕2の開口部の最大長さを打痕2のサイズとすると、打痕2のサイズが $50 \mu\text{m}$ 以上（通常 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度）の場合に外観不良や耐食性不良の問題が生じる。打痕2のサイズが $50 \mu\text{m}$ 未満のめっきR-T-B系磁石1は実用上許容範囲にあり、実用に供し得る。

得られた各バレルモータ用R-T-B系磁石の任意のものをサンプリングし、実施例1と同様にして熱減磁率を測定した。得られた熱減磁率（%）と電解銅めっき時間（分）との関係を図6に■でプロットした。図6中のめっき時間0分のプロット（■）は焼結リング磁石素材の熱減磁率を示す。各振動モータ用R-T-B系磁石の表面から実施例1と同様にニッケルめっき皮膜をエッチングにより除去し、電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製した。各サンプルの表面からR-T-B系磁石素地まで貫通しているピンホールの有無をフェロキシル試験方法（JIS H 8617）により測定した結果を図6に●でプロットした。これらの結果から、R-T-B系磁石の表面に順次電解銅めっき及び電解ニッケルめっきを行う場合、電解銅めっき皮膜の平均膜厚を $8 \mu\text{m}$ 以上とすれば、電解銅めっき皮膜を磁石素地まで貫通するピンホールの数が0になり、同時に熱減磁率が0%になり、耐食性が顕著に向上することが分かった。

また外径 2.5 mm ×内径 1.2 mm ×軸方向長さ 5.0 mm の径2極異方性を有するR-T-B系焼結リング磁石を1000個入れたバレル槽を所定個数準備し、前記と同

条件で電解銅めっき処理のみを5～90分間行い、電解銅めっき皮膜のみを有する複数のサンプルを作製した。これら各1000個のサンプルの外観検査を行った結果、いずれも健全な外観を有し、打痕は観察されなかった。各サンプルの任意のものをサンプリングし、実施例1と同様に熱減磁率を測定した。熱減磁率(%)

- 5 と電解銅めっき時間(分)との関係を図6に▲でプロットした。プロット(▲)がいずれも熱減磁率=0%であるのは、R・T・B系焼結磁石上に形成されているのが電解銅めっき皮膜のみであるからである。これに対して、プロット(■、●)の場合、電解銅めっき皮膜が腐食性の電解ニッケルめっき液に触れるので、電解銅めっき皮膜の膜厚が不十分であるとR・T・B系磁石自身がダメージを受けるためである。

- 10 めっき時間が90分で平均膜厚9 μ mの電解銅めっき皮膜及び平均膜厚5 μ mの電解ニッケルめっき皮膜を有するCu/NiめっきR・T・B系焼結リング磁石について、外径側中央部の断面組織の走査型電子顕微鏡写真を図7(a)に、また内径側中央部の断面組織の走査型電子顕微鏡写真を図7(b)にそれぞれ示す。図7(a)及び(b)より、電解銅めっき皮膜は外径側及び内径側部分ではほぼ同じ膜厚であり、付き回り性が良好なことが分かる。第2層のワット浴による電解ニッケルめっき皮膜は内径側の膜厚が外径側の膜厚の1/5程度であったが、実用に耐えられるものである。

- 20 平均膜厚9 μ mの電解銅めっき皮膜及び平均膜厚5 μ mの電解ニッケルめっき皮膜を有するR・T・B系磁石の表面からニッケルめっき皮膜をエッチングにより除去して電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製し、X線回折した。その結果、 $I(200)/I(111)=0.32$ であった。またこのサンプルの平面部のビッカース硬度を測定した。結果はビッカース硬度が298であった。

25 実施例12

実施例1に使用したのと同じR・T・B系焼結磁石からCDピックアップ用の磁石片を切り出した。磁石片を脱脂し、水洗した。次に室温の希硝酸浴に浸漬し、次いで水洗してR・T・B系磁石片の表面を清浄化した。清浄化したR・T・B系磁石片500個をバレル槽に入れた後、実施例4と同様にしてR・T・B系磁石片の表面に順

次電解銅めっき皮膜（平均膜厚 $10\mu\text{m}$ ）及び電解ニッケルめっき皮膜（平均膜厚 $8\mu\text{m}$ ）を形成し、縦 3.0mm 、横 3.0mm 、及び厚さ 1.5mm のCDピックアップ用のCu/NiめっきR・T・B系磁石（厚さ方向が異方性方向）を作製した。

- 5 実施例1と同じ方法によりこのCu/NiめっきR・T・B系磁石から電解銅めっき皮膜が露出したサンプルを作製し、X線回折した。その結果、 $I(200)/I(111)=0.33$ であった。またこのサンプルの電解銅めっき皮膜はピンホールを有さず、ビッカース硬度は295であり、打痕がなく、密着力に富み、ほぼ均一な膜厚を有していた。

10 比較例8

電解銅めっき液として比較例7の銅めっき液（ $\text{pH}=9.0$ ）を用いた以外は実施例12と同様にしてR・T・B系磁石に電解銅めっきすることを試みたが、比較例7と同様の理由で電解銅めっきを行えなかった。

15 比較例9

- 20 実施例11で使用したのと同じ外径 2.5mm ×内径 1.2mm ×軸方向長さ 5.0mm の径2極異方性を有するR・T・B系焼結リング磁石（脱脂、酸処理済み）を1000個バレル槽に入れ、以降は比較例4と同様にして各リング磁石に電解銅めっき皮膜（平均膜厚 $9\mu\text{m}$ ）を形成し、次いで電解ニッケルめっき皮膜（平均膜厚 $5\mu\text{m}$ ）を形成し、振動モータ用磁石を作製した。得られたサンプルの外観検査を行った結果、1000個のうち29個の磁石の表面に、図2(b)に例示するような $90\sim 420\mu\text{m}$ のサイズの打痕2が観察され、外観不良であった。これらの打痕2は数 μm の深さを有し、磁石素地が打痕2で直接ニッケルめっきされたものも見られた。打痕2はピンホールを有し、耐食性を劣化させることが分かった。

25

比較例10

実施例12で使用したのと同じCDピックアップ用の磁石片（脱脂、酸処理済み）を500個バレル槽に入れ、以降は比較例5と同様にして各磁石片に無電解銅めっき皮膜（平均膜厚 $10\mu\text{m}$ ）を形成し、次いで電解ニッケルめっき皮膜（平均膜

厚 $8\mu\text{m}$)を形成し、CDピックアップ用のCu/NiめっきR-T-B系磁石を作製した。得られたサンプルの外観検査を行った結果、500個のうち27個のめっき磁石片は、表面に $100\sim 340\mu\text{m}$ のサイズの打痕が観察され、外観不良で耐食性が悪かった。

上記実施例では電解銅めっき皮膜の上に電解ニッケルめっき皮膜又は無電解ニッケルめっき皮膜を形成したが、本発明はこれに限定されない。例えば、電解銅めっき皮膜の上に、更にNi-Cu系合金、Ni-Sn系合金、Ni-Zn系合金、Sn-Pb系合金、Sn、Pb、Zn、Zn-Fe系合金、Zn-Sn系合金、Co、Cd、Au、Pd、及びAgの群から選択される少なくとも1種のめっき皮膜を形成することにより、良好な耐食性、熱減磁抵抗性及び耐傷性を得ることができる。

- 10 上記実施例ではキレート剤としてEDTAを用いたが、キレート剤はこれに限定されることなく、EDTA以外のキレート剤を含有する電解銅めっき液を用いても、上記実施例と同様効果が得られる。

- 15 本発明の電解銅めっき方法は、 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物(RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、TはFe又はFe及びCoである。)を主相とするR-T-B系の温間加工磁石にも有効である。また SmCo_5 又は $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系の焼結磁石にも有効である。

産業上の利用可能性

- 20 本発明の電解銅めっき方法により、膜厚がほぼ均一で密着力に富み、ピンホールがなく、耐傷性及び熱減磁抵抗性に富む電解銅めっき皮膜を形成できるとともに、猛毒のシアンを含有しないめっき液を使用するので、安全性が高くめっき液処理も容易である。本発明の電解銅めっき方法により電解銅めっき皮膜を形成したR-T-B系磁石は優れた耐酸化性及び外観を有し、薄肉又は小型の高性能磁石用途に好適である。

25

請求の範囲

1. R・T・B系磁石（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、TはFe又はFe及びCoである。）を電解銅めっきする方法において、20～150 g/Lの硫酸銅及び30～250 g/Lのキレート剤を含有し、かつ銅イオンの還元剤を含有せず、pHを10.5～13.5に調整した電解銅めっき液を使用することを特徴とする電解銅めっき方法。
2. 請求項1に記載のR・T・B系磁石の電解銅めっき方法において、前記キレート剤としてエチレンジアミン四酢酸（EDTA）を用いることを特徴とする電解銅めっき方法。
3. 請求項1又は2に記載の電解銅めっき方法において、前記銅イオンの還元剤がホルムアルデヒドであることを特徴とする電解銅めっき方法。
4. 請求項1～3のいずれかに記載の電解銅めっき方法において、前記R・T・B系磁石が $R_2T_{14}B$ 金属間化合物（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、TはFe又はFe及びCoである。）を主相とすることを特徴とする電解銅めっき方法。
5. 電解銅めっき皮膜を有するR・T・B系磁石であって、前記電解銅めっき皮膜をCuK α 1線によりX線回折したとき、(200)面からのX線回折ピーク強度I(200)と(111)面からのX線回折ピーク強度I(111)との比 $[I(200)/I(111)]$ が0.1～0.45であることを特徴とするR・T・B系磁石。
6. 請求項5に記載のR・T・B系磁石において、前記電解銅めっき皮膜からなる第一層の上に、更にNi、Ni-Cu系合金、Ni-Sn系合金、Ni-Zn系合金、Sn-Pb系合金、Sn、Pb、Zn、Zn-Fe系合金、Zn-Sn系合金、Co、Cd、Au、Pd及びAgからなる群から選択された少なくとも1種のめっき皮膜からなる第二層を有することを特徴とするR・T・B系磁石。
7. 請求項6に記載のR・T・B系磁石において、前記第二層を構成するめっき皮膜は電解又は無電解ニッケルめっき皮膜であることを特徴とするR・T・B系磁石。
8. 請求項5～7のいずれかに記載のR・T・B系磁石において、フェロキシル試験方法（JIS H 8617）により測定した前記電解銅めっき皮膜のピンホール数が0個/cm²であり、かつビッカース硬度が260～350であることを特徴とするR・T・B系

磁石。

9. 請求項5～8のいずれかに記載のR・T・B系磁石において、前記第二層のめっき皮膜の上に更に化成皮膜を有することを特徴とするR・T・B系磁石。

5 10. 請求項9に記載のR・T・B系磁石において、前記化成皮膜の表面がアルカリ処理されていることを特徴とするR・T・B系磁石。

11. めっき皮膜を有するR・T・B系磁石（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、TはFe又はFe及びCoである。）であって、前記めっき皮膜は磁石側から順に電解銅めっき皮膜と、電解又は無電解ニッケルめっき皮膜からなり、前記電解銅めっき皮膜のCuK α 1線によるX線回折において、(200)面からのX線回

10 折ピーク強度I(200)と(111)面からのX線回折ピーク強度I(111)との比
[I(200)/I(111)]は0.1～0.45であり、前記電解銅めっき皮膜は20～150 g/Lの硫酸銅及び30～250 g/Lのキレート剤を含有し、かつ銅イオンの還元剤を含有せず、pHを10.5～13.5に調整した電解銅めっき液を使用する電解銅めっき方法により形成されたことを特徴とするR・T・B系磁石。

15 12. 請求項5～10のいずれかに記載のR・T・B系磁石において、回転機又はアクチュエータに用いることを特徴とするR・T・B系磁石。

13. 請求項11に記載のR・T・B系磁石において、回転機又はアクチュエータに用いることを特徴とするR・T・B系磁石。



図1

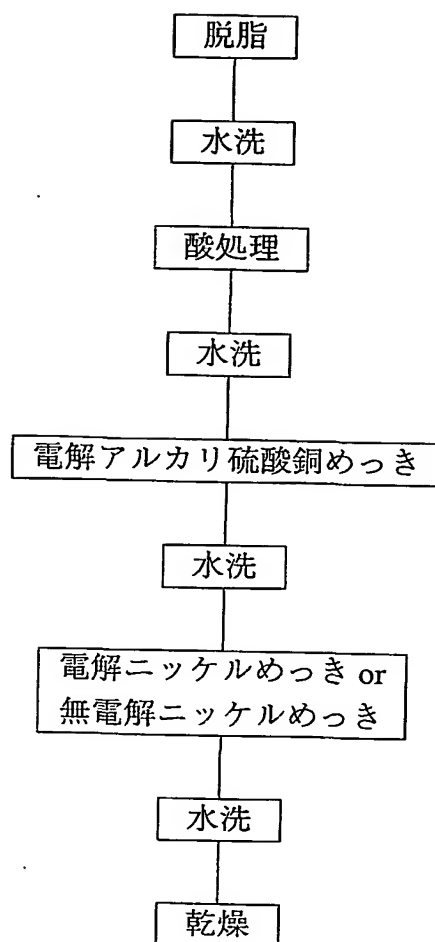




図2(a)

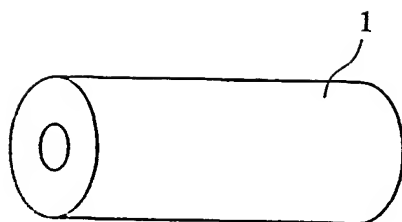


図2(b)

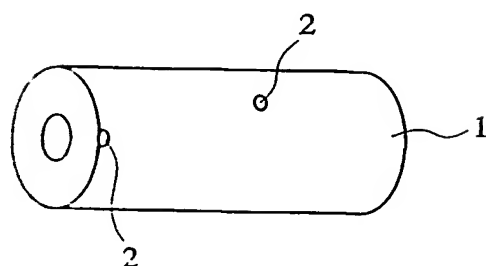




図3

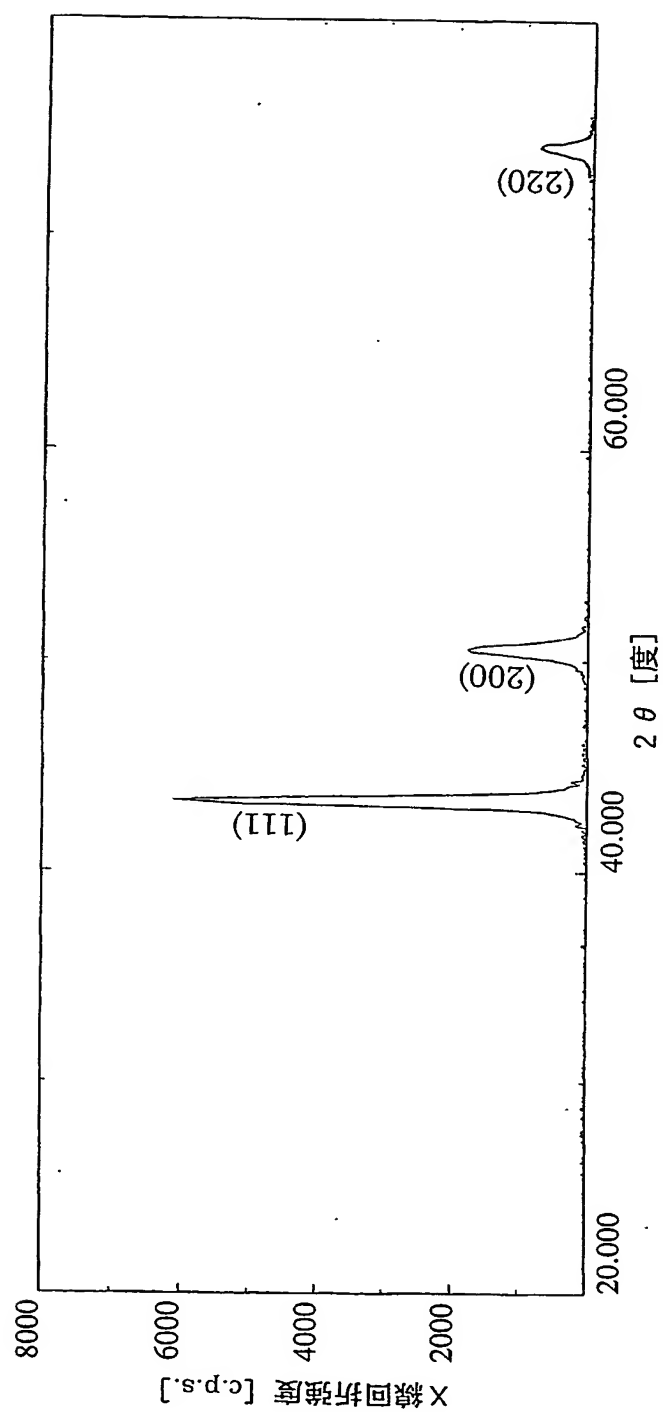




図4

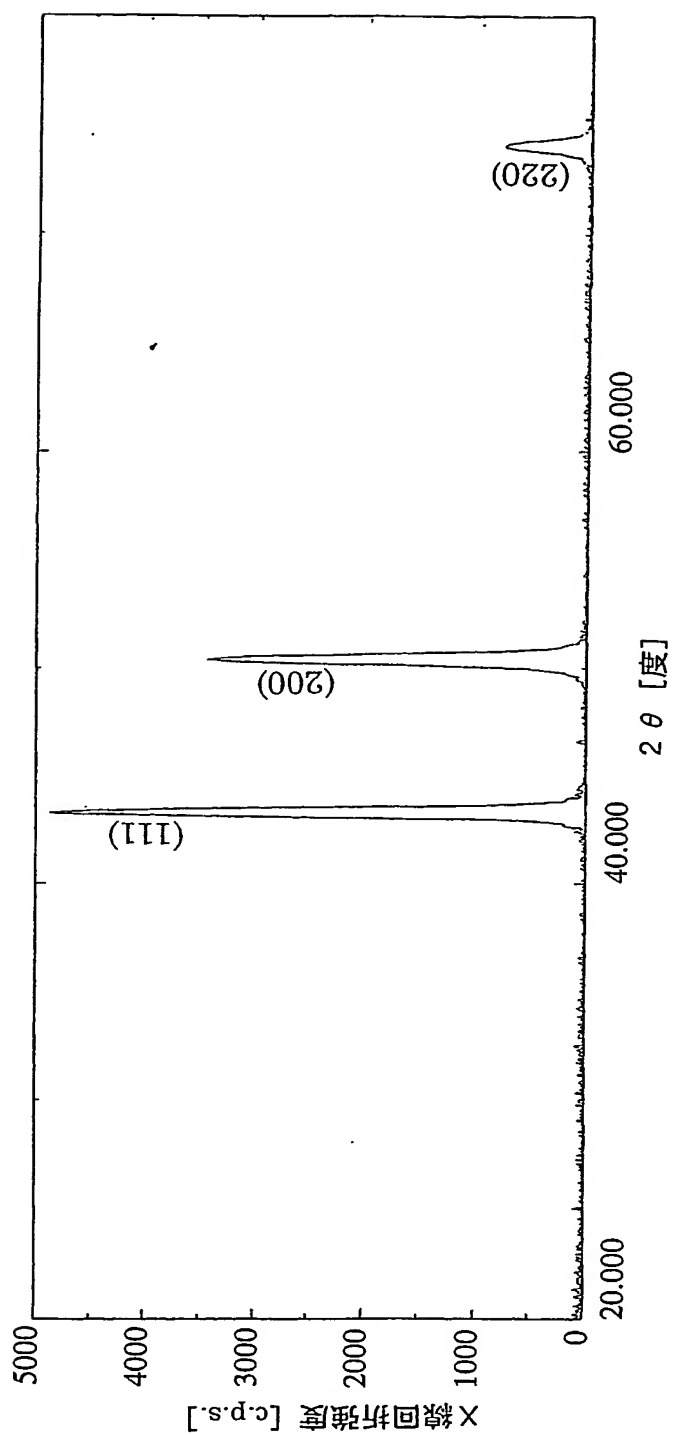




図5

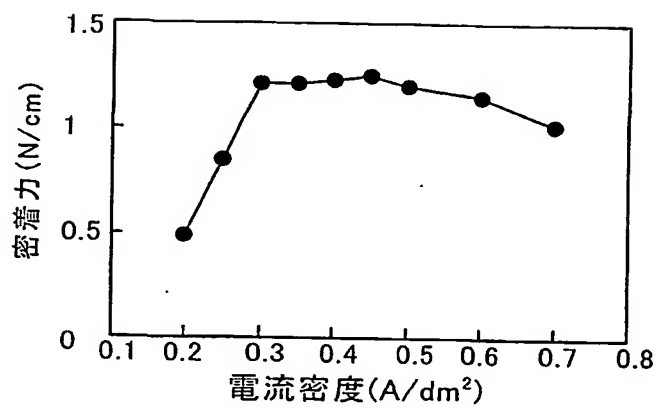


図6

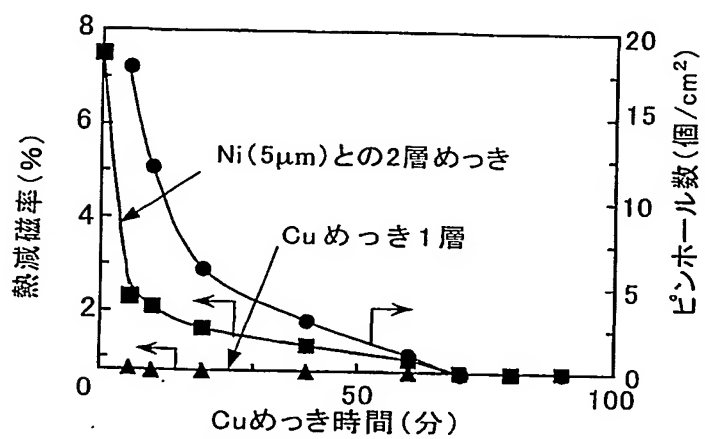




図7(a)

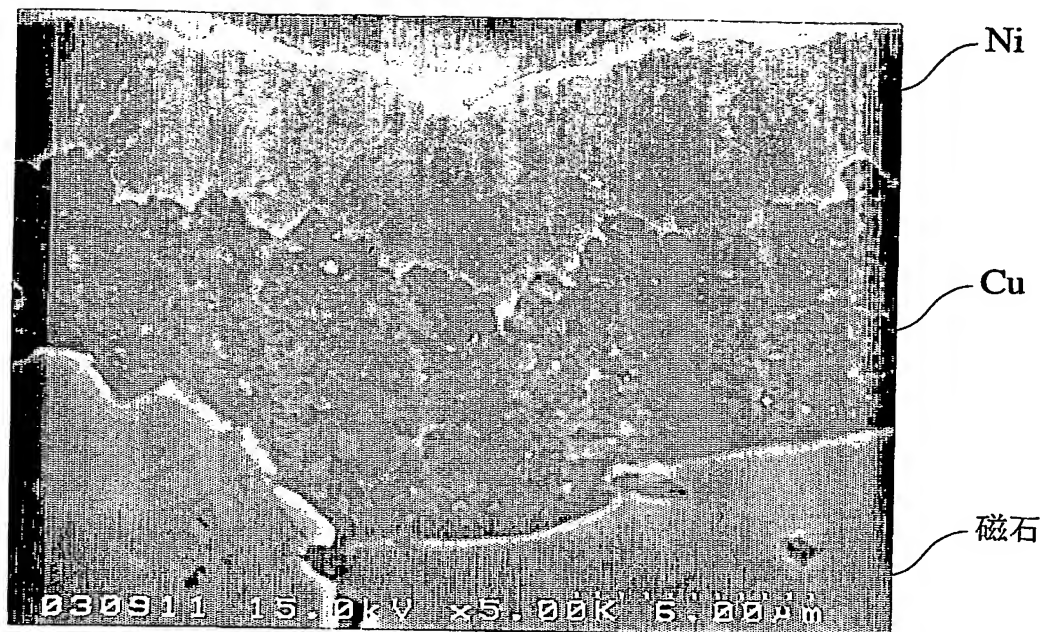


図7(b)

